

李丽君, 王海娇, 马健生. 下辽河平原地下水中挥发性有机物的污染特征及健康风险评价[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 930 - 943.
LI Li - jun, WANG Hai - jiao, MA Jian - sheng. Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds
in Groundwater in the Lower Liaohe River Plain[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 930 - 943.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202108200105】

下辽河平原地下水中挥发性有机物的污染特征及健康 风险评价

李丽君^{1,2}, 王海娇^{1,2}, 马健生^{1,2*}

- (1. 中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110034;
2. 自然资源部黑土地演化与生态效应重点实验室, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 挥发性有机物(VOCs)作为重要的化工原料、中间体和有机溶剂,随着人类工农业的发展,其对环境及人类健康的影响日益凸显。下辽河平原作为人口较密集、工业化程度较高的平原地区,地下水的污染随着人类活动不断加剧,对人体健康产生了潜在风险。为了研究下辽河平原地下水中 VOCs 的污染特征及对人体产生的健康风险,本文利用吹扫捕集-气相色谱-质谱法检测下辽河平原地下水样品中 60 种 VOCs 的含量及污染特征并分析其污染来源。通过经口饮用、洗浴呼吸吸入、洗浴皮肤接触三种 VOCs 的暴露途径计算污染物长期摄入量,采用 CSOIL 模型评价健康风险。结果表明:采集的 24 组地下水样品中有 20 个采样点检出 VOCs,样品 VOCs 检出率为 83.3%,在个别采样点苯、甲苯、1,2-二氯丙烷含量超过《地下水质量标准》(GB 14848—2017)Ⅲ类水的限值(100、10.0、5.0 $\mu\text{g/L}$),工业源 VOCs 的排放是研究区地下水 VOCs 超标的主要来源。地下水样品中 VOCs 的总致癌风险指数在 $0 \sim 4.0 \times 10^{-5}$ 之间,总非致癌风险指数在 $0 \sim 0.93$ 之间,均低于 US EPA 推荐的健康风险评价标准;企业用地周边地下水中的健康风险指数高于农业用地地下水。本研究表明下辽河平原地下水中 VOCs 检出率相对较高,健康风险处于可接受水平,该结果可为地区地下水工业源 VOCs 污染监管和治理提供参考。

关键词: 下辽河平原;地下水;挥发性有机物;气相色谱-质谱法;健康风险评价

要点:

- (1) 采用吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定了下辽河平原地下水中 60 种 VOCs 的含量。
(2) 地下水 VOCs 污染程度较轻,污染主要来源于工业源 VOCs 的排放。
(3) 地下水 VOCs 的总致癌风险及总非致癌风险指数偏高区域集中于染料、化工企业周边。

中图分类号: O657.63; X820.4 文献标识码: A

挥发性有机物(VOCs)作为重要的化工原料、中间体和有机溶剂,被广泛应用于化工、医药、农药和制革等行业^[1]。大量化工产品在生产或使用过程中可以通过挥发、渗出等方式释放到外界环境中,并通过长距离迁移造成大气、水体、沉积物、土壤及生物圈的残留^[2],进而对人类健康产生危害。Shi

等^[3]研究表明,随着人体通过不同形式地摄入 VOCs 会导致畸形、突变和癌症,还可导致肝肾和肺^[4]功能损害,引起系列慢性疾病^[5]。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002,苯限值 $10\mu\text{g/L}$)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006,苯限值 $10\mu\text{g/L}$)、《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017,

收稿日期: 2021-08-20; 修回日期: 2021-09-04; 接受日期: 2021-09-21

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“兴凯湖平原及松辽平原西部土地质量地球化学调查”(DD20190520)

第一作者: 李丽君, 硕士, 高级工程师, 从事土壤、岩矿及地质矿产样品分析方法研究。E-mail: 475876904@qq.com。

通信作者: 马健生, 硕士, 高级工程师, 从事环境样品及地质矿产分析方法研究。E-mail: 275470740@qq.com。

Ⅲ类水萘、苯、1,2-二氯丙烷限值 100、10.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 均规定了地下水中 VOCs 的不同浓度限值以保障人们健康安全。因此,研究 VOCs 污染物在地区地下水中的含量水平和分布特征的基础上,对其潜在健康风险进行评价和预测具有十分重要的意义。

目前,国内外诸多学者研究 VOCs 的污染特征^[6]多集中于对大气中 VOCs 的污染研究及风险评价^[1]。随着地下水污染日益严重,更多地区的地下水中检出 VOCs。Yu 等^[7]在首尔都市的雨水和地下水中均检出 VOCs。杜士林^[8]在沙颍河流域丰水期地表水中检出 53 种 VOCs。郭永丽等^[9]、张坤锋等^[10]分别在中国北方喀斯特地区、海拉尔河及傍河地区的地下水检出多种氯代烃及单环芳烃类化合物(BTEXs)。Chen 等^[11]在长江、淮河、黄河、海河和辽河五大流域的典型饮用水源地均检测出多种 VOCs。下辽河平原地区人口较为密集、工业化程度不断提高,其地下水也面临着日益严重的污染风险。李沫蕊等^[12]采用潜在危害指数评价方法和加权评分方法筛选出下辽河平原区域地下水中氯代烃在内的典型污染物。赵岩^[13]采用单因子污染指数法及综合污染指数法对下辽河平原区辽阳—鞍山地段浅层地下水水质进行评价,结果表明研究区 67.4% 浅层地下水受到不同程度的污染。奚旭等^[14]通过对下辽河平原地下水脆弱性的计算和分析以识别地下水易污染的高风险地区。陈相涛^[15]采用对浅层地下水本质脆弱性、外界胁迫性、价值功能性综合加权的方法评价了下辽河平原污染风险并进行分区。上述文献多集中于对下辽河平原地下水水质污染级别和脆弱性的评价。李仙波等^[16]利用相对风险模型(RRM),研究了化工企业对下辽河平原地下水的影响并以此划分不同环境风险地区,指出化工行业污染场地地下水包含 VOCs 在内的有机污染物种类繁多、赋存状态复杂且污染物浓度高,但是没有具体说明 VOCs 对地区地下水的污染特征,对人体健康风险的评价则关注较少。

本文通过采集下辽河平原地区的地下水样品,采用吹扫捕集-气相色谱-质谱法对地下水中 60 种 VOCs 进行测试分析,探究研究区 VOCs 的污染特征、空间分布及污染来源,利用经口饮用、洗浴呼吸吸入、洗浴皮肤接触三种暴露途径,计算 VOCs 长期摄入量对人体产生的致癌风险及非致癌风险,从而进行健康风险评价,以期控制 VOCs 污染、开展地下水资源保护和科学监管提供参考。

1 实验部分

1.1 样品采集和保存

地下水样品采集根据 GPS 坐标定位,在辽河流域布点 24 个,采集 24 组水样。采样点(编号 S1~S24)示意图如图 1 所示。地下水样品的采集及保存按照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004)及《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)执行,所有样品均采集平行双样,每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白。

采集样品时,应使水样在样品瓶中溢流而不留空间。取样时应尽量避免或减少样品在空气中的暴露。

采样前向具有内衬聚四氟乙烯内垫瓶盖的棕色 40mL VOA 瓶加 4 滴盐酸(50%),使样品溶液的 $\text{pH} \leq 2$,防止待测目标物被生物降解。拧紧瓶盖后倒置放置于冷藏箱中。样品采集后运回实验室后应立即放入冰箱中,在 4℃ 以下保存,14d 内分析完毕。样品存放区域应无有机物干扰。

1.2 仪器和装置

气相色谱-质谱联用仪(型号 DSQ II GC Ultra, 美国 ThermoFisher 公司);吹扫捕集浓缩仪(Teledyne Atomx XYZ, 美国利曼公司,配备捕集管,1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂),5mL 吹扫管;漩涡混匀器(XW-80A, 上海沪西分析仪器厂有限公司)。

1.3 标准溶液和主要试剂

低沸点 VOC 混合标准溶液:2000mg/L(美国 o2si 公司);高沸点 VOC 混合标准溶液:2000mg/L(上海安谱实验科技股份有限公司);替代物(二溴氟甲烷、甲苯-d₈、4-溴氟苯)混合标准溶液:浓度 2000mg/L(上海安谱实验科技股份有限公司);内标物(氟苯、氯苯-d₅、1,4-二氯苯-d₄)混合标准溶液:浓度 2000mg/L(上海安谱实验科技股份有限公司);甲醇:色谱纯(美国 Tida 公司);浓盐酸(分析纯,西陇化工股份有限公司);屈臣氏双蒸饮用水(广州屈臣氏食品饮料有限公司),上述试剂均经过空白实验。

1.4 检测工作条件

质谱条件:EI 源,离子源温度 250℃;传输线温度 250℃;溶剂延迟时间 1.1min;交替扫描模式:1.1~2.7min 内选择离子扫描(SIM):质量数为 50、52、58、62、64、66、85、87、94、96、101、103;2.7min 后全扫描(Full Scan),质量数范围 m/z 45~300。

色谱条件:色谱柱 Trx-5MS(30m × 0.25mm ×

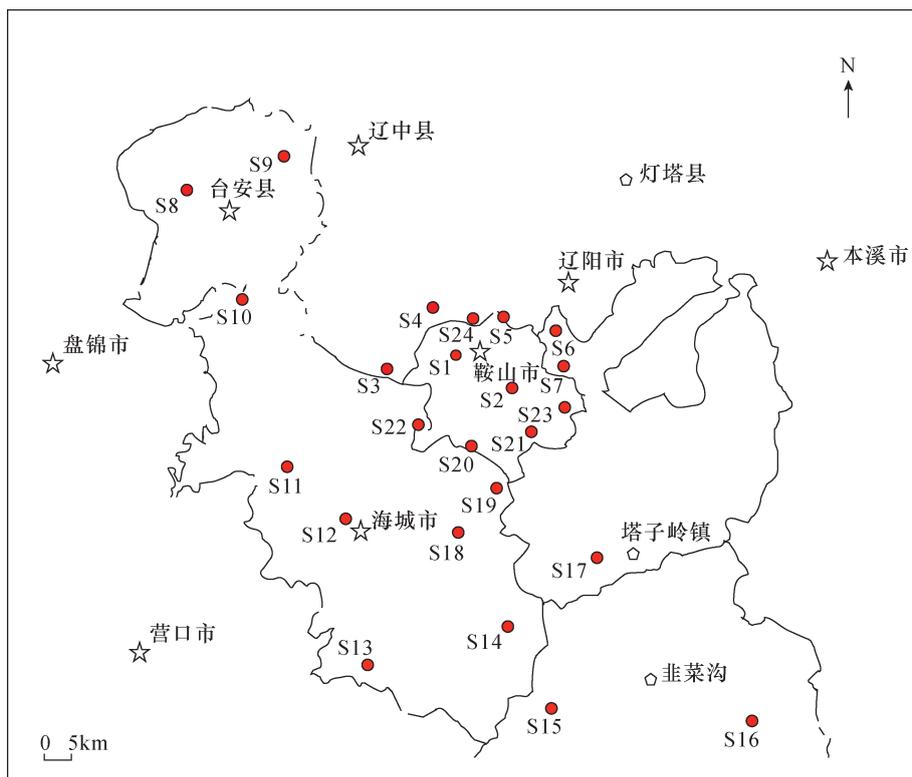


图1 研究区采样点示意图

Fig.1 Diagram of the sampling points in the study area

0.25 μm);载气(氦气,纯度为99.999%);流速1.0 mL/min;升温程序35 $^{\circ}\text{C}$ 保持4min,8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至150 $^{\circ}\text{C}$ 。进样口温度200 $^{\circ}\text{C}$,分流比30:1。

吹扫捕集条件:吹扫温度50 $^{\circ}\text{C}$;吹扫时间11min,吹扫流速40mL/min,干吹0.5min,干吹流速100mL/min;解吸温度250 $^{\circ}\text{C}$,解吸时间2min,解吸流速300mL/min;烘焙时间2min,烘焙温度280 $^{\circ}\text{C}$,烘焙流速200mL/min。

1.5 测试质量控制方法

样品的测试过程按照《地下水污染调查评价样品分析质量控制技术要求》(DD 2014-15)和《水质挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)的质控要求,以保证测试结果的准确性。24组地下水样品,每批12组样品,分两个批次进行测定,测试过程中每个批次均设有实验室空白、实验室空白加标、平行样品及样品基体加标。每个样品测试中均加入一定量的替代物以监控样品的测试准确度。

1.6 健康风险评价方法

目前,US EPA 健康风险模型已成为国际公认的、可靠的健康风险评价体系^[1],但是美国环境保护署综合风险信息系(IRIS)没有提供洗浴皮肤接

触途径的相关参数,而荷兰公共卫生和环境国家研究院(RIVM)提供的CSOIL模型^[17-18]包含经口饮用、洗浴呼吸吸入、洗浴皮肤接触三种途径的相关参数。本文采用CSOIL模型计算三种暴露途径下的VOCs长期日摄入量,按照US EPA健康风险模型计算非致癌风险指数(HI)和致癌风险指数(CR)对健康风险进行评价。有关计算公式如下。

(1)非致癌风险指数(HI)

$$HI = \sum CDI / RfD \quad (1)$$

式中:CDI—某种有机污染物在某种暴露途径下,有机污染物长期日摄入量,mg/(kg·d);

RfD—某种有机污染物在某种暴露途径下的非致癌参考剂量,mg/(kg·d)。

(2)致癌风险指数(CR)

在低剂量暴露时(CR<0.01),计算公式如下:

$$CR = \sum CDI \times SF \quad (2)$$

在高剂量暴露时(低剂量暴露时CR计算数值 ≥ 0.01),计算公式如下:

$$CR = \sum [1 - \exp(-CDI \times SF)] \quad (3)$$

式中:CDI—某种有机污染物在某种暴露途径下有有机污染物长期日摄入量,mg/(kg·d);

SF—污染物致癌斜率因子,(kg·d)/mg。

(3)不同暴露途径的单位体重日平均暴露剂量计算方法如下^[17]。

①经口饮用水吸入暴露途径的单位体重日平均暴露剂量(DIW_d)

成人通过饮水的暴露剂量:

$$DIW_a = Q_{dwa} \times \rho \times f_a / W_a \quad (4)$$

儿童通过饮水的暴露剂量:

$$DIW_c = Q_{dwc} \times \rho \times f_a / W_c \quad (5)$$

生命周期内通过饮水的暴露剂量:

$$DIW = (64 \times DIW_a + 6 \times DIW_c) / 70 \quad (6)$$

式中: DIW_d —经口饮用水吸入暴露途径的单位体重日平均暴露剂量,mg/(kg·d);

DIW_a —成人经口饮用水吸入暴露途径的单位体重日平均暴露剂量,mg/(kg·d);

DIW —生命周期内通过饮水的暴露剂量,mg/(kg·d);

Q_{dwa} —成人日饮水量,取值为2L;

ρ —地下水中单一有机污染物的测定浓度,mg/L;

f_a —相关吸收系数,取值为1,无量纲;

W_a —成人体重,取值为70kg;

DIW_c —儿童经口饮用水吸入暴露途径的单位体重日平均暴露剂量,mg/(kg·d);

Q_{dwc} —儿童日饮水量,取值为1L;

W_c —儿童体重,取值为15kg。

②洗浴过程中呼吸吸入暴露途径的日均暴露浓度(C_{bk})

$$C_{bk} = K_{wa} \times V_{wb} \times \rho \times t_d / (2 \times V_{bk}) \quad (7)$$

式中: C_{bk} —洗浴过程中呼吸吸入暴露途径的日均暴露浓度,mg/(m³·d);

V_{wb} —每次洗浴时消耗的水量,取值为0.15m³;

ρ —地下水中单一有机污染物的测定浓度,mg/L;

t_d —洗澡时在浴室的停留时间,取值为0.02d;

V_{bk} —浴室的体积,取值为15m³;

K_{wa} —污染物在水中的蒸发度,其计算公式如下:

$$K_{wa} = \left(\frac{H_{sh}}{R \times T_{sh}} \times K_L \times K_C \right) / \left(\frac{H_{sh}}{R \times T_{sh}} \times (K_C + K_L) \times (A_d / V_d) \times t_r \right) \quad (8)$$

式中: R —气体常数,取值为8.3144Pa·m³/(mol·K);

T_{sh} —淋浴用水的绝对温度,取值为313K;

A_d —淋浴时水滴的表面积,m²;

V_d —淋浴时水滴的体积,m³;

$A_d / V_d = 3 / r$, r 为水滴的半径,取值0.0005m;

t_r —水滴滴下的时间,取值为1s;

H_{sh} —在 T 温度时的亨利常数,无量纲,其计算公式如下:

$$\ln H_{sh} = \ln(K_{lw} \times R \times T) + 0.024 \times (T_{sh} - T) \quad (9)$$

式中: R —气体常数,取值为8.3144Pa·m³/(mol·K);

T_{sh} —淋浴用水的绝对温度,取值为313K;

T —表示绝对室温,取值为283K;

K_{lw} —气-水分配系数,无量纲,其计算公式为:

$$K_{lw} = V_p / (S \times R \times T) \quad (10)$$

式中: V_p —污染物的饱和蒸汽压,Pa;

S —污染物的水溶解度,moL/m³;

K_L —单一污染物在水中的质量运移系数,其计算公式见公式(11)。

K_C —单一污染物在水蒸汽中的质量运移系数,其计算公式见公式(12)。

$$K_L = k_1 \times (44/M)^{1/2} / 3600 \quad (11)$$

$$K_C = k_g \times (18/M)^{1/2} / 3600 \quad (12)$$

式中: M —单一污染物的分子质量(g/mol);

k_1 —液相交换速率,取值为0.2m/h;

k_g —气相质量转移系数,取值为29.88m/h。

③洗浴过程中皮肤接触暴露途径的单位体重日平均暴露剂量(DAW_d)

成人通过洗浴过程中皮肤接触的暴露剂量(DAW_a):

$$DAW_a = A_{\text{total}} \times f_{\text{exp}} \times DAR_a \times t_{\text{dc}} \times (1 - K_{wa}) \times \rho \times f_a / W_a \quad (13)$$

儿童通过洗浴过程中皮肤接触的暴露剂量(DAW_c):

$$DAW_c = A_{\text{total}} \times f_{\text{exp}} \times DAR_c \times t_{\text{dc}} \times (1 - K_{wa}) \times \rho \times f_a / W_c \quad (14)$$

生命周期内通过洗澡过程中皮肤接触的暴露剂量(DAW):

$$DAW = (64 \times DAW_a + 6 \times DAW_c) / 70 \quad (15)$$

式中: DAW —生命周期内通过洗澡过程中皮肤接触的暴露剂量,mg/(kg·d);

DAW_d —洗浴过程中皮肤接触暴露途径的单位体重日平均暴露剂量,mg/(kg·d);

DAW_a —成人通过洗浴过程中皮肤接触的暴露剂量,mg/(kg·d);

A_{total} —成人人体暴露的表面积,取值为1.8m²;

f_{exp} —皮肤暴露分数,取值为0.4;

DAR_a —成人皮肤吸附速率,取值为0.005/h;

t_{dc} —表示洗澡的时间,取值为0.25h/d;

K_{wa} —污染物在水中的蒸发度,见公式(8);

f_a —相关吸收系数,取值为1,无量纲;

W_a —成人体重,取值为70kg;

DAW_c —儿童通过洗浴过程中皮肤接触的暴露剂量,mg/(kg·d);

A_{totc} —儿童人体暴露的表面积,取值为0.95m²;

DAR_c —儿童皮肤吸附速率,取值为0.01/h;

W_c —儿童体重,取值为15kg。

(4) 健康风险评价参数

本文经口饮用、洗浴呼吸途径致癌斜率因子和非致癌参考剂量采用美国环境保护署综合风险信息系统(IRIS)提供的参数,洗浴皮肤接触途径致癌斜率因子和参考剂量采用《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3—2019)推荐的公式;

$$SF_d = SF_o / ABS_{gi} \quad (16)$$

$$RfD_d = RfD_o \times ABS_{gi} \quad (17)$$

公式(16)和公式(17)中:

SF_d —皮肤接触致癌斜率因子,(kg·d)/mg;

SF_o —经口摄入致癌斜率因子,(kg·d)/mg;

RfD_o —经口摄入参考剂量,mg/(kg·d);

RfD_d —皮肤接触参考剂量,mg/(kg·d);

ABS_{gi} —消化道吸收效率因子,取值为1,无量纲。

2 结果与讨论

2.1 挥发性有机物测试结果及质量控制

地下水样品中VOCs的测定方法较多。冯丽丽等^[19]用顶空固相微萃取/气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定地表水与饮用水中的55种挥发性有机物;姜洋等^[20]对比了水体中VOCs测定不同前处理方法和检测方法的特点,指出吹扫捕集-气质联用方法以其灵敏度高和分离能力、定性能力与待测物加标回收率高的特点,广泛应用于各类水体中VOCs的检测。本文采用吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定研究区地下水样品中60种VOCs,通过优化仪器测定条件,方法的精密度和准确度均符合要求。在最佳的测试条件下,吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地下水中60种VOCs的总离子流图如图2所示。

图2结果表明,在最佳的检测条件下,地下水中的60种VOCs能够同时快速地检出,各化合物的方法检出限范围(0.3~1.2μg/L),均低于HJ 639—2012中对应的方法检出限(0.5~2.2μg/L),线性范围宽(0~250μg/L),线性相关系数(R^2)在0.9907~0.9999之间。24组地下水样品的VOCs测试结

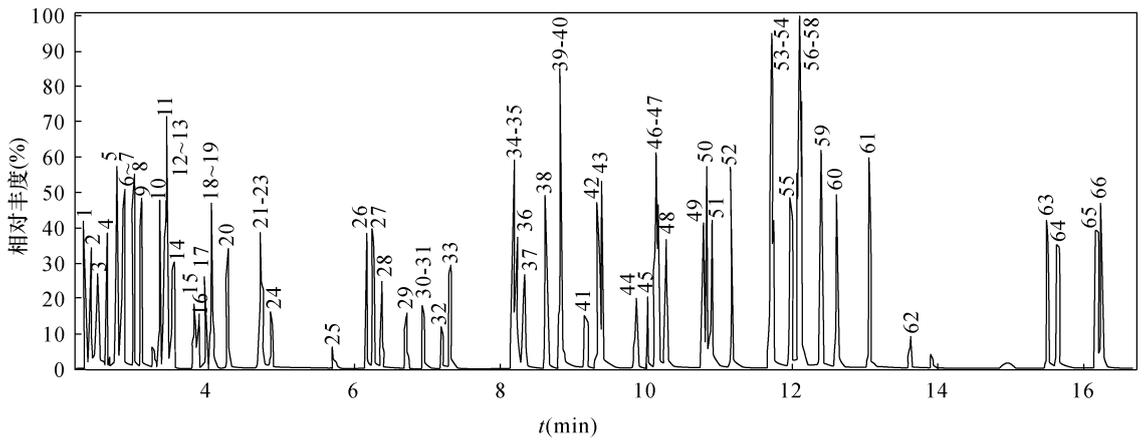
果表明运输空白、全流程空白及实验室空白结果均小于方法检出限,实验室空白加标回收率(87.2%~112%) 在80%~120%之间,替代物回收率(85.3%~117%)符合70%~130%的要求。基体加标回收率(87.2%~117%) 在70%~130%之间。各批次重复样的相对偏差2.0%~14.4%之间,均小于30%,符合质控要求。

2.2 地下水中挥发性有机物的检出情况

对研究区24个采样点地下水样品中60种VOCs进行了检测,共有19种VOCs组分检出,包括二硫化碳,氯代烃类,苯系物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯),氯苯,多氯苯类(二氯苯、三氯苯类)及萘六大类化合物,检出情况列于表1。

从表1检出情况可知,24组样品中检出的19种VOCs物质,总体上苯系物检出的种类最多(8种),与Chen等^[11]得到的辽河流域主要检出物质为苯系物的研究结果一致,多氯苯类及氯代烃次之。单一VOC中,萘检出率最高50.0%,即24个采样点中有12个点位被检出,二硫化碳、苯次之,而1,1,2-三氯乙烷、4-异丙基甲苯、1,3-二氯苯氯代烃检出率最低,均仅有1个点位检出;19种检出的VOCs中,萘最大检出浓度最高(121μg/L),氯苯、邻二甲苯依次降低,1,3-二氯苯的平均浓度最低(1.01μg/L)。萘的平均浓度最高(45.7μg/L),邻二甲苯、氯苯依次降低,1,3-二氯苯的平均浓度最低(0.041μg/L)。与文献研究结果进行比较可知,研究区检出的19种组分中,除1,2-二氯苯及1,4-二氯苯外,其余组分的最大检出浓度均低于鲁统民^[18]在山东淄博市大武水源地地下水对应检出的VOCs浓度(43.6~7567μg/L)。除萘之外,其余18种VOCs组分的平均浓度(0.041~1.75μg/L)均在Chen等(2015)^[11]研究的中国五大流域常规VOCs的浓度范围(9.57μg/L)之内,表明五年内VOCs污染情况趋于向好。与张春艳等^[21]对鄱阳湖区域地下水及昌盛等^[22]对滹沱河冲洪积扇地下水相比可知,下辽河平原地下水中VOCs的平均检出浓度更低,检出种类更少。

表1中的数据总体表明,下辽河平原研究区地下水尽管受到了一定程度的VOCs污染,整体上污染程度相对较轻,个别水样中萘及1,2-二氯丙烷含量偏高。



1—二氯二氟甲烷	14—二溴氟甲烷(替代物1)	27—甲苯	41—溴仿	54—1,2,4-三甲基苯
2—氯甲烷	15—1,1,1-三氯乙烷	28—1,1,2-三氯乙烷	42—苯乙烯	55—1,3-二氯苯
3—氯乙烯	16—1,2-二氯乙烷	29—1,3-二氯丙烷	43—邻-二甲苯	56—1,4-二氯苯-d ₄ (内标3)
4—氯乙烷	17—1,1-二氯丙烷	30—2-己酮	44—1,1,2,2-四氯乙烷	57—仲丁基苯
5—1,1-二氯乙烯	18—苯	31—二溴氯甲烷	45—1,2,3-三氯丙烷	58—1,4-二氯苯
6—二氯甲烷	19—四氯化碳	32—1,2-二溴乙烷	46—4-溴氟苯(替代物3)	59—4-异丙基甲苯
7—二硫化碳	20—氟苯(内标1)	33—四氯乙烯	47—异丙苯	60—1,2-二氯苯
8—反式-1,2-二氯乙烯	21—1,2-二氯丙烷	34—1,1,2-三氯丙烷	48—溴苯	61—正丁基苯
9—1,1-二氯乙烯	22—三氯乙烯	35—氯苯-d ₅ (内标2)	49—2-氯甲苯	62—1,2-二溴-3-氯丙烷
10—顺式-1,2-二氯乙烯	23—二溴甲烷	36—氯苯	50—正丙苯	63—1,2,4-三氯苯
11—2,2-二氯丙烷	24—一溴二氯甲烷	37—1,1,1,2-四氯乙烷	51—4-氯甲苯	64—萘
12—溴氯甲烷	25—4-甲基-2-戊酮	38—乙苯	52—1,3,5-三甲基苯	65—1,2,3-三氯苯
13—氯仿	26—甲苯-d ₈ (替代物2)	39/40—间,对-二甲苯	53—叔丁基苯	66—六氯丁二烯

图2 50.0 µg/L的标准溶液中60种VOCs的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of 60 kinds of VOCs in 50.0 µg/L standard solution

2.3 地下水中挥发性有机物的分布特征

研究区24组地下水样品中,共有20组样品至少有一项VOCs被检出,在总样品数中占比83.3%。在检出VOCs的20组样品中,单组检出一种VOCs的样品7组,占总样品数的29.17%;单组检出两项VOCs的样品6组,占25.0%,单组检出三项VOCs的样品1组,占4.17%,单组检出5~10项VOCs的样品4组,占16.67%,单组检出10项及以上VOCs的样品2组,占8.33%,单组样品最多检出VOCs的种类为13种VOCs。20个检出采样点中,S1采样点的总检出浓度(Σ VOCs)最大,为159 µg/L;S2采样点的 Σ VOCs次之,为144 µg/L;S21采样点的 Σ VOCs为52.1 µg/L;S19采样点的 Σ VOCs最小,为0.90 µg/L。20个采样点的 Σ VOCs范围为0.90~159 µg/L,要高于张坤锋等^[10]测定的海拉尔河及傍河地下水饮用水源中挥发性有机物的总检出浓度(nd~13.39 µg/L)。

从24个采样点的分布可知,工业企业用地周边地下水中VOCs检出的种类和浓度高于农业用地地下水。采样点S1、S2位于染料企业附近,S21位于

石化企业附近,其中S1检出的VOCs种类有13种,萘的最大浓度为121 µg/L,1,2-二氯丙烷的最大浓度为6.94 µg/L;采样点S2检出的VOCs种类为11种,萘的最大浓度为105 µg/L,1,2-二氯丙烷的最大浓度为9.17 µg/L;采样点S21检出的VOCs种类为6种,苯的最大浓度为11.7 µg/L,均超过《地下水质量标准》(GB 14848—2017)Ⅲ类水标准限值,表明S1、S2、S21三个采样点的地下水不能直接用于生活饮用水,由此可能产生的VOCs健康风险应引起重视。其余21个采样点位于农业用地,检出VOCs的浓度则远低于《地下水质量标准》(GB 14848—2017)Ⅲ类水标准限值。

2.4 挥发性有机物的来源分析

刘锐源等^[23]研究指出,来自于工业涂装、印刷和基础化学原料制造等工业的VOCs排放不断增加,进而影响着环境质量与人体健康。Siddiqi等^[24]表明工农业活动、填埋场渗漏和海水入侵等均是地下水水质污染的来源。杨帆等^[25]通过空气中苯与甲苯比值(B/T)来判别环境空气中VOCs的污染源特征,当B/T大于1时,苯和甲苯主要受燃煤源

表1 研究区地下水中60种VOCs的总体检出情况

Table 1 Detection of 60 kinds of VOCs in groundwater in the study area

VOCs 组分	样品检出 个数	检出率 (%)	检出的浓度(μg/L)			《地下水质量标准》 (GB 14848—2017) (Ⅲ)限值(μg/L)	超标 个数	超标率 (%)
			最小值	最大值	平均值			
二硫化碳	7	29.2	ND	3.36	0.72	—	—	—
1,2-二氯丙烷	2	8.34	ND	9.17	0.75	5.0	2	8.33
1,1,2-三氯乙烷	1	4.20	ND	2.29	0.12	5.0	—	—
1,2,3-三氯丙烷	2	8.30	ND	5.14	0.44	—	—	—
苯	6	25.0	ND	11.7	1.21	10.0	1	4.17
甲苯	2	8.32	ND	4.99	0.38	700	—	—
乙苯	2	8.34	ND	1.47	0.11	300	—	—
间+对-二甲苯	4	16.7	ND	3.90	0.42	500(总量)	—	—
邻-二甲苯	5	20.8	ND	28.0	1.75	—	—	—
1,3,5-三甲基苯	2	8.31	ND	8.31	0.42	—	—	—
1,2,4-三甲基苯	4	16.7	ND	12.7	0.75	—	—	—
4-异丙基甲苯	1	4.20	ND	2.62	0.15	—	—	—
萘	12	50.0	ND	121	45.7	100	2	8.33
1,3-二氯苯	1	4.20	ND	1.01	0.041	—	—	—
1,4-二氯苯	6	25.0	ND	4.33	0.42	300	—	—
1,2-二氯苯	4	16.7	ND	5.77	0.48	1000	—	—
1,2,3-三氯苯	2	8.31	ND	2.84	0.24	20.0(总量)	—	—
1,2,4-三氯苯	4	16.7	ND	7.54	0.53	—	—	—
氯苯	4	16.7	ND	28.4	1.37	300	—	—

注：表格中的“—”表示“无”，ND表示未检出。

排放影响。萘作为一种重要的多环芳烃(PAHs),主要来源于燃煤燃烧以及人类活动的影响,尤其是受工业企业活动和交通(汽车尾气)的影响^[26]。崔晓媛^[27]对长江中下游饮用水源地中典型 POPs 的研究表明,水体中多环芳烃的污染来源主要为煤与木炭等燃烧,而沉积物中多环芳烃主要来源为石油类产品的高温热解等。范晨子等^[28]研究证明了环境样品中多环芳烃主要来源于各种化石燃料(煤、石油和天然气)以及木材不完全燃烧、石油泄漏、工业“三废”排放、固体废弃物焚烧、汽车尾气。卢浩^[29]、谢先军等^[30]研究进一步表明了化纤、化工、机电、农药类等污染企业活动是地下水中氯代烃(1,2-二氯丙烷)的主要污染来源。张道来等^[31]通过对多环芳烃多种源解析的研究表明山东半岛典型海岸带中 PAHs 来源主要为木柴、煤炭、油类的燃烧以及油类泄露的联合作用结果。本研究从采样点空间分布上来看,S1、S2 采样点位于染料企业附近,而 S21 采样点位于石化企业附近,生产企业在生产过程中使用了含有 VOCs 的溶剂及生产原料,从而对周围环境造成影响,进而渗透至地下水,影响着地下水的质量。

2.5 研究区挥发性有机物的健康风险评价

下辽河平原地下水作为周边地区农业和生活用水,地下水中的污染物可能通过各种途径进入人体,进而对人体健康构成潜在危害。暴露途径主要有:①根据《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3—2019),呼吸途径包括吸入室外空气中来自地下水的气态污染物途径、吸入室内空气中来自地下水的气态污染物途径;②饮用水途径:饮用受污染地下水而吸收^[9];③洗浴途径,包括洗浴过程中的呼吸吸入和皮肤接触两种途径^[17]。本文通过经口饮用、洗浴呼吸吸入、洗浴皮肤接触三种暴露途径计算长期日摄入 VOCs 的剂量,采用 US EPA 推荐的健康风险模型,计算各采样点 VOCs 的总致癌风险指数及总非致癌风险指数,与推荐的标准进行对比,得到地下水中 VOCs 的健康风险评价结果。

2.5.1 有机物长期日摄入量计算结果

某种有机污染物在经口饮用、洗浴呼吸吸入、洗浴皮肤接触三种暴露途径的长期日摄入量,可根据公式(4)~公式(15)进行计算,本文每个采样点中检出的总 VOCs 在不同途径的摄入量结果列于表 2。

表2 不同暴露途径的长期日摄入量数据

Table 2 Long-term intake dose data sheets for different exposure pathways

采样点编号	长期日摄入量		
	经口饮用 [mg/(kg·d)]	洗浴呼吸 (mg/m ³)	洗浴皮肤接触 [mg/(kg·d)]
S1	6.2×10^{-3}	8.9×10^{-5}	2.2×10^{-3}
S2	4.0×10^{-3}	5.9×10^{-5}	1.9×10^{-3}
S3	8.1×10^{-5}	1.2×10^{-6}	1.1×10^{-4}
S4	4.3×10^{-5}	6.3×10^{-7}	5.9×10^{-5}
S5	5.6×10^{-4}	8.1×10^{-6}	7.6×10^{-4}
S6	5.6×10^{-5}	8.2×10^{-7}	7.8×10^{-5}
S7	4.2×10^{-4}	6.1×10^{-6}	5.7×10^{-4}
S8	2.8×10^{-4}	4.1×10^{-6}	3.9×10^{-4}
S9	5.2×10^{-5}	7.6×10^{-7}	7.2×10^{-5}
S10	3.8×10^{-5}	5.6×10^{-7}	5.3×10^{-5}
S11	3.5×10^{-4}	5.1×10^{-6}	4.8×10^{-4}
S12	2.0×10^{-4}	2.9×10^{-6}	2.6×10^{-4}
S13	0	0	0
S14	0	0	0
S15	1.4×10^{-5}	2.0×10^{-7}	1.8×10^{-5}
S16	0	0	0
S17	2.3×10^{-5}	3.4×10^{-7}	3.0×10^{-5}
S18	0	0	0
S19	9.0×10^{-6}	1.3×10^{-7}	1.2×10^{-5}
S20	3.1×10^{-5}	4.5×10^{-7}	4.0×10^{-5}
S21	5.2×10^{-4}	7.5×10^{-6}	3.2×10^{-4}
S22	2.8×10^{-4}	4.2×10^{-6}	3.9×10^{-4}
S23	5.1×10^{-5}	7.5×10^{-7}	5.0×10^{-5}
S24	2.0×10^{-5}	2.9×10^{-7}	2.7×10^{-5}

从表2可以看出,三种暴露途径中,经口饮用途径的长期日摄入量与洗浴皮肤接触途径的结果接近,在 $0 \sim 6.2 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 之间,洗浴呼吸吸入的长期摄入量则低于经口饮用途径与洗浴皮肤接触途径两个数量级,表明洗浴皮肤接触途径与经口饮用途径在本研究中为主要暴露途径。陈玺等^[32]利用饮水摄入途径的长期摄入量数据开展了对银川平原饮用地下水健康风险评价研究;张坤锋等^[10]认为,通过皮肤接触所产生的健康风险相比于经口饮用含有VOCs残留的水产生的风险小得多。饶志等^[33]研究了直接饮用和皮肤接触两种暴露途径对鄱阳湖平原浅层地下水的健康风险,评价结果表明直接饮用途径导致的致癌风险与非致癌风险均近百倍高于皮肤接触途径的相应风险。刘妹媛等^[34]研究了饮水、呼吸及皮肤接触三种暴露途径导致的健康风险评价结果可知,呼吸途径的致癌风险及非致癌风险指数均高于饮水及皮肤接触途径,该研究用于评价的单一致癌物的种类只有四种,对

VOCs的健康风险评价存在一定的局限性。本文采用CSOIL健康风险评价模型,选择经口饮用、洗浴呼吸吸入、洗浴皮肤接触三种暴露途径,对研究区地下水中16种VOCs进行健康风险评估,能够得到较为全面可靠的结果。

2.5.2 挥发性有机物致癌风险评价

《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3—2019)中,致癌风险指人群暴露于致癌效应污染物,诱发致癌性疾病或损伤的概率。当污染为复合污染时,一般认为各种污染物所引起的风险呈加和关系,致癌风险为各种致癌性污染物的暴露途径所产生的致癌风险之和^[35]。根据公式(1)计算,得到24个采样点16种VOCs的致癌风险评价结果列于表3。

根据地下水致癌风险评价模型,对研究区地下水样品进行致癌风险计算。对于环境健康风险等级^[32],US EPA认为在 1.0×10^{-4} 级别内的风险值都是可以接受的,国际防辐射委员会(ICRP)推荐的最大可接受风险值为 5.0×10^{-5} ,而英国皇家协会及瑞典环保局等机构的推荐值为 1.0×10^{-6} ^[35]。本文根据《化学物质环境健康风险评估技术指南》(WS/T 777—2021)规定,采用 1.0×10^{-6} 作为可接受的风险阈值,计算结果小于该值,致癌风险可忽略不计^[32];计算结果大于 1×10^{-4} ,认为其具有确定致癌风险;介于 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ 之间,表示可能存在致癌风险,处于可接受的范围。本文同时参考陈玺等^[32]对银川平原地下水的致癌风险等级划分方法,将研究区地下水致癌风险划为两大风险类别、三个风险等级进行评价。

从表3中地下水致癌风险评价可知,24个采样点地下水VOCs的致癌风险指数小于 1.0×10^{-4} ,均在US EPA和ICRP推荐的可接受范围内;其中17个采样点的致癌风险指数均小于 1.0×10^{-6} ,无致癌风险;7个采样点的致癌风险指数范围在 $1.6 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-5}$ 之间,超过了致癌风险阈值(1.0×10^{-6})。采样点S3、S8、S11、S12的致癌风险指数在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ 之间,为疑似致癌风险I级,基本适合作为饮用水源;采样点S1、S2、S21的致癌风险指数在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ 之间,为疑似致癌风险II级,这三个采样点的风险等级提高与其为工业企业用地直接相关,作为饮用水源时需要引起注意。与现有文献研究结果对比可知,采样点S1、S2、S21的致癌风险指数低于北方喀斯特地区地下水VOCs的化工密集区^[9]($1.8 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$),

表3 研究区地下水致癌风险评价

Table 3 Carcinogenic risk assessment of groundwater in the study area

采样点编号	总致癌风险指数	风险类别	风险等级	风险等级说明	风险值区间
S1	3.4×10^{-5}	疑似致癌风险	II级	作为饮用水源需引起注意	$[1.0 \times 10^{-5}, 5.0 \times 10^{-5}]$
S2	4.0×10^{-5}	疑似致癌风险	II级	作为饮用水源需引起注意	$[1.0 \times 10^{-5}, 5.0 \times 10^{-5}]$
S3	3.1×10^{-6}	疑似致癌风险	I级	基本适合作为饮用水源	$[1.0 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-5}]$
S4	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S5	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S6	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S7	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S8	1.6×10^{-6}	疑似致癌风险	I级	基本适合作为饮用水源	$[1.0 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-5}]$
S9	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S10	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S11	5.9×10^{-6}	疑似致癌风险	I级	基本适合作为饮用水源	$[1.0 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-5}]$
S12	4.8×10^{-6}	疑似致癌风险	I级	基本适合作为饮用水源	$[1.0 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-5}]$
S13	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S14	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S15	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S16	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S17	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S18	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S19	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S20	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S21	1.5×10^{-5}	疑似致癌风险	II级	作为饮用水源需引起注意	$[1.0 \times 10^{-5}, 5.0 \times 10^{-5}]$
S22	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S23	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$
S24	0	无致癌风险	忽略	适合作为饮用水源	$<1.0 \times 10^{-6}$

略高于海拉尔河及傍河地下水中 VOCs 的致癌风险指数($4.70 \times 10^{-6} \sim 1.69 \times 10^{-5}$)^[10]。

2.5.3 挥发性有机物非致癌风险评价

目前国内外的环境健康风险主要是在污染物毒性分类的基础上进行评价^[17]。通常根据污染物的致癌性将其分为致癌和非致癌两类,致癌污染物同时也具有非致癌危害效应。《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3—2019)中用危害指数(非致癌风险指数,HI)表征人体暴露于非致癌污染物受到各种健康危害的水平,即人群经多种途径暴露于单一污染物的危害商之和,包括各种慢性、亚慢性、急性非致癌危害。根据公式(2)计算研究区地下水中 VOCs 的总非致癌风险指数(HI),并进行非致癌风险评价,结果见表4。

化学污染物对人体的非致癌慢性毒害一般以参考剂量为衡量标准,暴露水平高于参考剂量者为可能有危险,暴露水平等于或低于参考剂量者为不大可能有危险^[32],根据非致癌风险指数的定义——污染物每日摄入量与参考剂量的比值之和,US EPA确定“1”为非致癌慢性毒害效应的风险控制阈值^[1],《化学物质环境健康风险评估技术指南》

表4 各采样点 VOCs 的非致癌风险指数

Table 4 Non - carcinogenic risk of VOCs for each sampling point

采样点 编号	非致癌风险指数			
	经口饮用	洗浴呼吸	洗浴皮肤接触	总非致癌风险指数
S1	0.3224	0.4819	0.127	0.93
S2	0.2125	0.4671	0.107	0.79
S3	0.0086	0.0065	0.0119	0.027
S4	0.0022	0.0048	0.0029	0.010
S5	0.0154	0.0226	0.0212	0.059
S6	0.0028	0.0062	0.0038	0.013
S7	0.0200	0.0438	0.0272	0.091
S8	0.0168	0.0303	0.0229	0.070
S9	0.0023	0.0050	0.00323	0.011
S10	0.0019	0.0043	0.00267	0.0089
S11	0.0239	0.0246	0.0320	0.081
S12	0.0153	0.0103	0.0203	0.046
S13	0	0	0	0
S14	0	0	0	0
S15	0.00014	0	0.000183	0.00032
S16	0	0	0	0
S17	0.00024	0	0.000306	0.00055
S18	0	0	0	0
S19	0	0	0	0
S20	0.0003	0	0.000402	0.00070
S21	0.0442	0.0020	0.0580	0.104
S22	0.0014	0.0009	0.00189	0.0042
S23	0.0010	0	0.00137	0.0024
S24	0.0003	0.0001	0.000379	0.00078

(WS/T 777—2021)中规定, $HI \leq 1$ 表示暴露剂量未超过不良反应阈值,非致癌风险较低,可以忽略; $HI > 1$ 时表示暴露量超过阈值,存在非致癌风险, HI 值越大,发生危害的可能性越大。

从表4中数据可知,24个采样点的总非致癌风险指数均小于1,说明研究区整体上地下水中的VOCs在经口饮用、洗浴呼吸吸入及洗浴皮肤接触三种暴露途径下均不会对人体产生非致癌风险,即对不会产生危害人体健康的非致癌性风险。本研究区的总非致癌风险指数范围在0~0.93之间,高于鄱阳湖平原^[33]VOCs直接饮用的非致癌风险值 $5.07 \times 10^{-4} \sim 3.08 \times 10^{-1}$ 及皮肤接触引起的非致癌风险值 $2.21 \times 10^{-6} \sim 1.34 \times 10^{-3}$ 之和,高于山东淄博大武水源地^[18]地下水VOCs的非致癌总风险值 $7.99 \times 10^{-3} \sim 1.54 \times 10^{-1}$,研究区采样点S1、S2的总非致癌风险指数接近1,需引起重视。

3 结论

对下辽河平原24个采样点地下水中60VOCs的含量进行测定,共19种VOCs被检出,主要检出物质为苯系物,20个采样点有VOCs检出。VOCs最大检出浓度依次为萘、氯苯及苯。研究区地下水受到了一定程度的污染,整体上VOCs浓度较低,水质污染较轻。污染主要来源于企业生产过程的工业废水、废渣等工业源VOCs排放。24个采样点地下水的VOCs产生的致癌风险处于可接受水平,工业企业用地周边地下水的总致癌风险及总非致癌风险低于农业用地。部分采样点超过了致癌风险阈值,需引起注意。地下水中VOCs未对人体产生非致癌风险,与其他水体相比,略微偏高。

需要说明的是,本文采样点相对较少,同时健康风险评估过程存在不确定性,未来应增加采样点,充分考虑丰水期、平水期及枯水期对健康风险的影响,使得地下水健康评价结果更有现实意义。

致谢:论文审稿过程中匿名专家提出建设性的修改意见,在此致以诚挚的谢意。

4 参考文献

[1] 程云轩,高秋生,李捷,等.淮河流域南四湖可挥发性有机物污染特征及风险评估[J].环境科学,2021,42(4):1820-1829.
Cheng Y X, Gao Q S, Li J, et al. Characteristics of volatile organic compounds pollution and risk assessment

of Nansi Lake in Huaihe River Basin[J]. Environmental Science, 2021, 42(4): 1820-1829.

[2] 朱帅,沈亚婷,贾静,等.环境介质中典型新型有机污染物分析技术研究进展[J].岩矿测试,2018,37(5):586-606.
Zhu S, Shen Y T, Jia J, et al. Review on the analytical methods of typical emerging organic pollutants in the environment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 586-606.

[3] Shi P, Zhou S C, Xiao H X, et al. Toxicological and chemical insights into representative source and drinking water in eastern China[J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 35-44.

[4] Zhao Q, Wang Q, Li Y J, et al. Influence of volatile organic compounds (VOCs) on pulmonary surfactant monolayers at air-water interface: Implication for the pulmonary health[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 562: 402-408.

[5] Cao F M, Qin P, Lu S Y, et al. Measurement of volatile organic compounds and associated risk assessments through ingestion and dermal routes in Dongjiang Lake, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 165: 645-653.

[6] 张栋,于世杰,王楠,等.郑州市冬季VOCs污染特征、来源及健康风险评估[J].环境科学学报,2020,40(8):2935-2943.
Zhang D, Yu S J, Wang N, et al. Characteristics, sources and health risk assessment of ambient VOCs in winter of Zhengzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(8): 2935-2943.

[7] Yu S, Lee P, Yun S, et al. Comparison of volatile organic compounds in stormwater and groundwater in Seoul Metropolitan City, South Korea[J]. Environmental Earth Sciences, 2017, 76: 338.

[8] 杜士林.沙颖河流域水环境优控污染物筛选及潜在生态风险评价研究[D].桂林:桂林理工大学,2020.
Du S L. The research on screening of priority pollutants in the water environment and potential ecological risk assessment in Shaying River Basin[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2020.

[9] 郭永丽,全洗强,吴庆.北方喀斯特地区地下水VOCs污染特征及健康风险——以山东省淄博市临淄区为例[J].广西师范大学学报(自然科学版),2020,38(6):102-113.
Guo Y L, Quan X Q, Wu Q. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds of typical karst groundwater source in North China[J].

- Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition), 2020, 38(6) : 102 - 113.
- [10] 张坤锋, 赵少延, 孙兴滨, 等. 海拉尔河及傍河地下水饮用水源中挥发性有机物的污染特征与风险[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2021, 49(5) : 74 - 82.
Zhang K F, Zhao S Y, Sun X B, et al. Pollution characteristics and risks of volatile organic compounds in drinking water sources of Hailar River and nearby rivers groundwater [J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2021, 49(5) : 74 - 82.
- [11] Chen X C, Luo Q, Wang D H, et al. Simultaneous assessments of occurrence, ecological, human health, and organoleptic hazards for 77 VOCs in typical drinking water sources from 5 major river basins, China [J]. Environmental Pollution, 2015, 206: 64 - 72.
- [12] 李沫蕊, 王亚飞, 王金生, 等. 下辽河平原区域地下水典型污染物的筛选[J]. 中国环境监测, 2015, 31(3) : 62 - 69.
Li M R, Wang Y F, Wang J S, et al. Application of modified potential damage index method to screening of the typical pollutants in groundwater of the Liao River Basin [J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(3) : 62 - 69.
- [13] 赵岩. 下辽河平原区辽阳—鞍山地段浅层地下水污染评价[J]. 地质与资源, 2015, 24(4) : 388 - 393.
Zhao Y. Evaluation of shallow groundwater pollution in Liaoyang—Anshan section of Lower Liaohe River Plain [J]. Geology and Resources, 2015, 24(4) : 388 - 393.
- [14] 奚旭, 张新长, 孙才志, 等. 不确定性条件下的下辽河平原地下水脆弱性评价及空间分布软区划[J]. 地理科学, 2017, 37(9) : 1439 - 1448.
Xi X, Zhang X C, Sun C Z, et al. Assessment and soft zoning of groundwater vulnerability in the lower reach of the Liaohe River Plain under uncertainty condition [J]. Scientia Geographica Sinica, 2017, 37(9) : 1439 - 1448.
- [15] 陈相涛. 下辽河平原浅层地下水污染风险评价及空间热点分析[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2016.
Chen X T. Evaluation and hotspots analysis of shallow groundwater contamination risk in the lower reach of the Liaohe River Plain [D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2016.
- [16] 李仙波, 左锐, 滕彦国, 等. 基于RRM模型的化工企业对下辽河平原区域地下水环境风险评价[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2016, 52(5) : 580 - 585.
Li X B, Zuo R, Teng Y G, et al. A risk assessment model of regional groundwater risk due to chemical enterprises in the Lower Liaohe River Plain [J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2016, 52(5) : 580 - 585.
- [17] 罗庆. 细河沿岸地下水中特征有机污染物健康风险评估评价[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2011.
Luo Q. Health risk assessment of the typical organic pollutants in the groundwater of Xihe River area [D]. Shenyang: Shenyang University, 2011.
- [18] 鲁统民. 淄博市大武水源地地下水有机污染特征及健康风险评估评价[D]. 青岛: 山东科技大学, 2020.
Lu T M. Characteristics of organic pollution and health risk assessment of Dawu water source area in Zibo City [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2020.
- [19] 冯丽丽, 胡晓芳. 顶空固相微萃取/气相色谱—三重四极杆串联质谱法测定地表水与饮用水中的挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2019, 38(11) : 1294 - 1300.
Feng L L, Hu X F. Determination of volatile organic compounds in surface water and drinking water by gas chromatography - triple quadrupole tandem mass spectrometry with head space - solid phase micro - extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(11) : 1294 - 1300.
- [20] 姜洋, 房丽萍, 杨刚, 等. 水体中挥发性有机物分析方法研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(9) : 1611 - 1618.
Jiang Y, Fang L P, Yang G, et al. Analytical methods of volatile organic compounds in water samples [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9) : 1611 - 1618.
- [21] 张春艳, 高柏, 郭亚丹, 等. 鄱阳湖区域地下水有机污染物特征与风险评估[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2) : 524 - 530.
Zhang C Y, Gao B, Guo Y D, et al. Pollution characteristics and risk assessment of organic pollutants in groundwater of Poyang Lake [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2) : 524 - 530.
- [22] 昌盛, 赵兴茹, 刘琰, 等. 滹沱河冲洪积扇地下水中挥发性有机物的分布特征与健康风险[J]. 环境科学研究, 2016, 29(6) : 854 - 862.
Chang S, Zhao X R, Liu Y, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in groundwater of Hutuo River Pluvial Fan [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(6) : 854 - 862.
- [23] 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 等. 2011—2019年中国工业源挥发性有机物排放特征[J]. 环境科学, 2021, doi: org/10.13227/j. hjkx. 202102112.
Liu R Y, Zhong M F, Zhao X Y, et al. Characteristics of industrial volatile organic compounds (VOCs) emission

- in China from 2011 to 2019[J]. *Environmental Science*, 2021, doi. org/10. 13227/j. hjkx. 202102112.
- [24] Siddiqi S, Mamun A, Baawain M, et al. Groundwater contamination in the Gulf Cooperation Council (GCC) countries; A review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 21023 - 21044.
- [25] 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 等. 晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 4042 - 4050.
- Yang F, Yan Y L, Ge Y F, et al. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in winter in Jincheng [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9): 4042 - 4050.
- [26] 徐蓉桢, 刘菲, 荆继红, 等. 典型浅层孔隙水和岩溶水中多环芳烃分布特征[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 411 - 418.
- Xu R Z, Liu F, Jing J H, et al. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in typical shallow pore water and karst water [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 411 - 418.
- [27] 崔晓媛. 长江中下游饮用水水源地中典型 POPs 的污染特征及风险分析[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2020.
- Cui X A. Pollution characteristics and risk assessment of typical POPs in drinking water sources in the middle and lower reaches of the Yangtze River [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2020.
- [28] 范晨子, 刘永兵, 赵文博, 等. 云南安宁水系沉积污染物分布特征与风险评估[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4): 1 - 13.
- Fan C Z, Liu Y B, Zhao W B, et al. Pollution distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the river sediments in Anning, Yunnan Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4): 570 - 582.
- [29] 卢浩. 济南市东部城区地下水系统氯代烃污染预警研究[D]. 济南: 济南大学, 2019.
- Lu H. Study on the early warning of groundwater chlorinated hydrocarbons pollution in the eastern area of Jinan [D]. Jinan: University of Jinan, 2019.
- [30] 谢先军, 刘红杏, 高爽, 等. 典型纳污坑塘周边地下水污染来源识别及其健康风险评估[J]. *地质科技通报*, 2020, 39(1): 34 - 42.
- Xie X J, Liu H X, Gao S, et al. Source identification and health risk assessment of groundwater pollution in typical sewage pits and ponds [J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2020, 39(1): 34 - 42.
- [31] 张道来, 刘娜, 朱志刚, 等. 山东半岛典型海岸带多环芳烃分布特征、来源解析及风险评估[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(5): 521 - 529.
- Zhang D L, Liu N, Zhu Z G, et al. Distribution, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from typical coast of Shandong Peninsula [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(5): 521 - 529.
- [32] 陈玺, 朱亮, 刘景涛, 等. 银川平原饮用地下水健康风险评估及风险控制研究[J]. *安徽农业科学*, 2019, 47(18): 78 - 84.
- Chen X, Zhu L, Liu J T, et al. Study on health risk assessment and risk control of drinking groundwater in Yinchuan Plain [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2019, 47(18): 78 - 84.
- [33] 饶志, 储小东, 颜春, 等. 鄱阳湖平原浅层地下水有机污染物含量特征与健康风险评估[J]. *地球与环境*, 2019, 47(5): 662 - 670.
- Rao Z, Chu X D, Yan C, et al. Characteristics and health risk assessment of organic pollutants in groundwater of the Poyang Lake Plain [J]. *Earth and Environment*, 2019, 47(5): 662 - 670.
- [34] 刘妹媛, 王红旗. 某地下水源地有机污染健康风险评估[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(2): 174 - 177.
- Liu S Y, Wang H Q. Health risk assessment of organic pollution in a groundwater source [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(2): 174 - 177.
- [35] 赵庆令, 李清彩, 谢江坤, 等. 鲁中南地区双村岩溶水系统地下水中化学致癌物和非致癌物的健康风险评估[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(1): 90 - 97.
- Zhao Q L, Li Q C, Xie J K, et al. Health risk assessment of carcinogenic and non - carcinogenic substances in underground water from the Shuangcun karst system of central - southern Shandong Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(1): 90 - 97.

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Groundwater in the Lower Liaohe River Plain

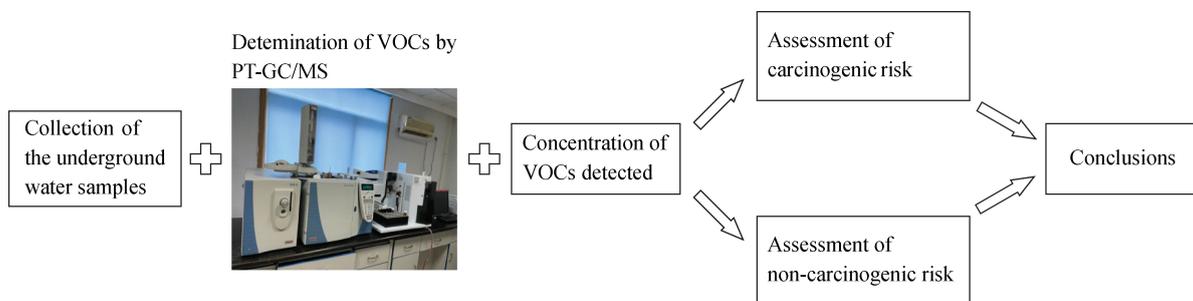
LI Li-jun^{1,2}, WANG Hai-jiao^{1,2}, MA Jian-sheng^{1,2*}

(1. Shenyang Center of Geological Survey, China Geological Survey, Shenyang 110032, China;

2. Key Laboratory for Evolution and Ecological Effect in Black Soil, Ministry of Natural Resources, Shenyang 110032, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The content of 60 volatile organic compounds (VOCs) in the Lower Liaohe Plain was measured by purge and trap – gas chromatography/mass spectrometry (PT – GC/MS).
- (2) Groundwater VOCs had a low pollution degree, and the pollution mainly came from the industrial source of VOCs emissions.
- (3) The areas with high total carcinogenic risk and total non – carcinogenic risk index of groundwater VOCs were concentrated around dyes and chemical enterprises.



ABSTRACT

BACKGROUND: As important industrial chemicals, intermediates and organic solvents, volatile organic compounds (VOCs) have increased the impact on the environment and human health with the development of human industry and agriculture. As a densely populated and highly industrialized plain area, the concentration of VOCs in groundwater of the Lower Liaohe River Plain poses potential risks to human health as human activities constantly intensify.

OBJECTIVES: To study the pollution characteristics of VOCs and the health risks in groundwater in the Lower Liaohe Plain.

METHODS: The concentration of 60 VOCs in groundwater samples was determined by purge and trap – gas chromatography/mass spectrometry (PT – GC/MS) to investigate the VOCs pollution sources. By calculating the long – term intake of pollutants with three VOCs exposure routes via oral drinking, bath respiratory inhalation, and bath skin exposure, the health risk was assessed by the CSOIL health risk assessment model.

RESULTS: The VOCs in 20 sampling sites were detectable from the whole 24 sampling sites, with a detection rate of 83.3%. The content of naphthalene, benzene, 1,2 – dichloropropane in some sites exceeded the limits of the standard for groundwater quality (GB 14848—2017, limit values of 100, 10.0, 5.0 $\mu\text{g/L}$). The industrial sources were the main sources of groundwater VOCs in the study area. The total carcinogenic risk index of VOCs in groundwater samples was 0 – 4.0 $\times 10^{-5}$, and the total non – carcinogenic risk index was 0 – 0.93. Both were lower than the standard recommended by US EPA (United States Environmental Protection Agency). The health risk index in groundwater around enterprise land was higher than in the groundwater of agricultural land.

CONCLUSIONS: The study shows that the VOCs detection rate is higher in groundwater in the lower Liaohe River Plain, however, the health risk is within acceptable levels for people. It provides reference for the control of VOCs pollution from regional groundwater industrial sources.

KEY WORDS: the Lower Liaohe River Plain; groundwater; volatile organic compounds; gas chromatography – mass spectrometry; health risk assessment